

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

ALEXANDRE STAEHLIN

1^{re} THÈSE. — LA BENZOISATINE LINÉAIRE. SA PRÉPARATION ET SON EMPLOI
A LA SYNTHÈSE DE DÉRIVÉS α -AZANTHRACÉNIQUES ET
DE BENZACRIDINES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 2 mai 1952 devant la Commission d'Examen :

MM. PRÉVOST,	<i>Président.</i>
WIEMANN,	{ <i>Examineurs.</i>
BÉNARD.	

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, RUE FULBERT, 9

—
1955

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Nom du Candidat: **STAEHLIN**

Prénom: **ALEXANDRE**

Date de la soutenance: **2 MAI 1952**

Numéro d'ordre: **N° 366**

1

STAEHLIN (Alexandre). —

La benzoisatine linéaire. Sa préparation et son emploi à la synthèse de dérivés α -azanthracéniques et de benzoacridines. — *Chartres*, Impr. Durand, 1955. In-4°, 22 p.

Th. Ing.-Doc., Paris, 1952, N° 366.

2

STAEHLIN (Alexandre). —

La benzoisatine linéaire. Sa préparation et son emploi à la synthèse de dérivés α -azanthracéniques et de benzoacridines. — *Chartres*, Impr. Durand, 1955. In-4°, 22 p.

Th. Ing.-Doc., Paris, 1952, N° 366.

3

STAEHLIN (Alexandre). —

La benzoisatine linéaire. La préparation et son emploi à la synthèse de dérivés α -azanthracéniques et de benzoacridines. — *Chartres*, Impr. Durand, 1955. In-4°, 22 p.,

Th. Ing.-Doc., Paris, 1952, N° 366.

4

STAEHLIN (Alexandre). —

La benzoisatine linéaire. Sa préparation et son emploi à la synthèse de dérivés α -azanthracéniques et de benzoacridines. — *Chartres*, Impr. Durand, 1955. In-4°, 22 p.

Th. Ing.-Doc., Paris, 1952, N° 366.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

ALEXANDRE STAEHLIN

1^{re} THÈSE. — LA BENZOISATINE LINÉAIRE. SA PRÉPARATION ET SON EMPLOI
A LA SYNTHÈSE DE DÉRIVÉS α -AZANTHRACÉNIQUES ET
DE BENZACRIDINES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 2 mai 1952 devant la Commission d'Examen :

MM. PRÉVOST,	<i>Président.</i>
WIEMANN,	} <i>Examineurs.</i>
BÉNARD.	

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

—
1955

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. A. CHATELET.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
A. DENJOY	T	Théorie des Fonctions	P. DRACH	T	Zoologie.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	KASTLER	T	Physique.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.	CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres.
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.	EPHRUSSI	T	Génétique.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale.	BAUER	T	Chimie - Physique.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	RIVIERE	T	Géologie (P.C.B.)
JOB	T	Chimie générale.	GAUTHERET	T	Biologie Végétale (P.C.B.)
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	LUCAS	T	Physique
COMBES.....	T	Physiologie végétale.	A. THOMAS	T	Évolution des êtres organisés.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	ARNULF.....		Optique appliquée.
PÉRÉS	T	Mécanique des fluides et applications.	MAX MORAND ..		Physique.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	SOLEILLET		Physique.
TOUSSAINT.....	T	Technique Aéronautique.	FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
M. CURIE	T	Physique (P. C. B.).	DANJON	T	Astronomie.
G. RIBAUD	T	Hautes températures.	FROMAGEOT	T	Chimie Biologique.
CHAZY	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.
CROZE	T	Physique théorique et physique céleste.	JANET	T	Mathématiques générales.
DUPONT	T	Théories chimiques.	PETIT	T	Biologie maritime.
VALIRON	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	QUENEY	T	Météorologie et dynamique et atmosphérique.
BARRABÉ.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	GALLIEN	T	Biologie animale (P.C.B.).
VAVON.....	T	Analyse et mesures chimiques.	EICHHORN.....	T	Biologie végétale (P.C.B.)
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités Physique mathématique.	DE CUGNAC.....	T	Biologie végétale. (P.C.B.).
Jacques BOURCART.	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	M ^{lle} CAUCHOIS ...	T	Chimie-Physique.
AUBEL	T	Chimie biologique.	THELLIER		Physique du Globe.
M ^{me} JOLIOT-CURIE.	T	Physique générale et Radioactivité.	AUDUBERT		Electrochimie.
PLANTEFOL	T	Botanique.	L'HÉRITIER.....		Génétique.
CABANNES.....	T	Recherches physiques.	GRIVET	T	Radio Électricité.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	PONCIN		Mécanique des fluides.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	THIRY	T	Mécanique appliquée.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	DUBREIL		Mathématiques générales.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	QUELET		Chimie (P.C.B.).
WYART	T	Minéralogie.	CAGNIARD		Géophysique appliquée.
TEISSIER	T	Zoologie.	CHAMPETIER		Chimie appliquée.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	CUVILLIER		Géologie structurale et Géologie appliquée.
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	JUNG	T	Pétrographie.
MONNIER		Physiologie générale.	TRILLAT		Physique (P.C.B.).
PIVETEAU	T	Géologie.	WIEMANN		Chimie (P.C.B.)
ROCARD	T	Physique.	JACQUINOT		Physique (P.C.B.)
H. CARTAN	T	Mathématiques (E. N. Supérieure)	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
SCHAEFFER.....	T	Physiologie des fonctions.	DESTOUCHES ...		Théories physiques.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	M. PRUVOST	T	Géologie.
FAVARD.....	T	Mécanique générale.	AMIEL		Chimie (P.C.B.).
COULOMB	T	Physique du Globe.	HOCART.....		Minéralogie.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.)	MACHEBŒUF.....		Microbiologie.
			J.-P. MATHIEU ...	T	Physique (P.C.B.).
			COUTEAUX		Biologie animale (P.C.B.).
			MAY.....		Biologie animale (P.C.B.).
			CHOQUET.....		Calcul différentiel.
			FELDMANN		Biologie (P.C.B.).
			GUINIER		Physique (P.B.C.).
			JOST		Biologie (P.C.B.).

Secrétaire..... CH. MONIER.



A MON MAITRE,

Monsieur CHARLES DUFRAISSE,
MEMBRE DE L'INSTITUT.

En témoignage de ma profonde reconnaissance.

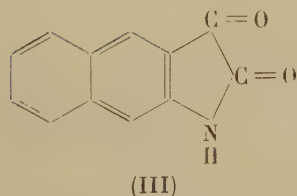
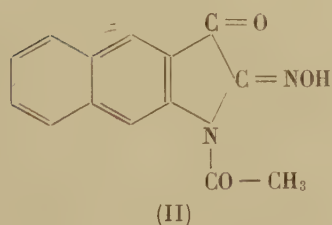
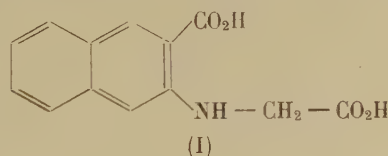
A MES PARENTS

INTRODUCTION

Nous nous sommes proposé, de préparer tout d'abord la benzoisatine linéaire ou benzo[5,6]-isatine (III), corps jusqu'alors inconnu, puis d'obtenir à partir de ce produit un certain nombre de dérivés aza-acéniques, susceptibles de présenter les propriétés de la photooxydation et de la photodimérisation.

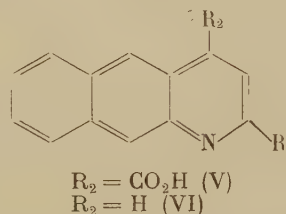
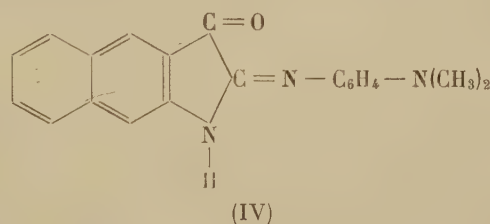
Après avoir essayé, sans succès, d'obtenir la benzo-(lin.)-isatine à partir du benzo-(lin.)-indoxylate d'éthyle, préparé à cette occasion pour la première fois, nous avons pu arriver au résultat escompté de la manière suivante :

L'acide naphtylglycine-*o*-carboxylique (I) a été cyclisé par l'anhydride acétique en présence d'acétate de potassium en O,N-diacétylbenzo-(lin.)-indoxyle, que l'on désacétyle partiellement en N-acétylbenzo-(lin.)-indoxyle. Celui-ci peut-être nitrosé en N-acétylbenzo-(lin.)-isatoxime- α (II), qui fournit facilement par hydrolyse acide dans l'acétone, la benzo-(lin.)-isatine (III). Une autre voie pour obtenir cette isatine, a consisté, à faire réagir le N-acétylbenzo-(lin.)-indoxyle avec la *p*-nitrosodiméthylaniline et à hydrolyser l'anile formé (IV).

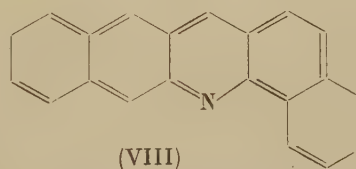
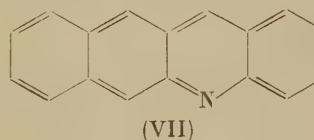


La benzo-(lin.)-isatine présente les propriétés générales des isatines, en particulier donne les réactions d'extension de cycles telles que la réaction de Pfitzinger. C'est ainsi, qu'avec des cétones α -méthyléniques aliphatiques, nous avons obtenu quelques dérivés substitués en 2 de l'acide benzo-(lin.)-cinchoninique ou acide aza-1 anthracène-carboxylique-4 (V), capables de donner les quinones azan-thracéniques correspondantes, par oxydation, et des

dérivés substitués en 2 de l'aza-1 anthracène (VI). Ces derniers avaient déjà préparés par d'autres méthodes

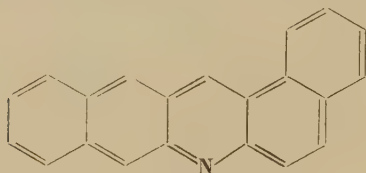


La benzo-(lin.)-isatine se condense de la même façon avec des cétones méthyléniques cyclaniques. Avec la cyclohexanone, il a été obtenu l'acide tétrahydro-1,2,3,4 benzo-[*b*]-acridine-carboxylique-12 qui se déshydrogène et se décarboxyle en benzo-[*b*]-acridine ou aza-5 naphthacène (VII). Ce corps, à la lumière solaire, est susceptible de se transformer, soit en azanaphthacènequinone après formation du photooxyde instable, soit en dimère, suivant les conditions, dans lesquelles la photooxydation est effectuée.



De façon analogue la benzo-(lin.)-isatine a été condensée avec l' α -tétalone et la β -tétalone, pour donner deux acides isomères pentacycliques angulaires, lesquels par déshydrogénation et décarboxylation simultanées fournissent deux isomères angulaires de la dibenzacridine : la dibenzo-[*b, h*]-acridine (VIII) et la dibenzo-[*a, i*]-acridine (IX). Le premier peut donner un photooxyde stable, par irradiation à la lumière solaire et des photodimères.

Avec le second, il n'a pas été possible d'isoler le photooxyde, trop instable, qui se transforme en quinone, il se dimérise dans les mêmes conditions que son isomère (VIII).



(IX)

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie orga-

nique du Collège de France, sous la direction de M. le Professeur Charles DUFRAISSE, Membre de l'Institut.

Je désire profiter de l'occasion, qui m'est offerte pour remercier très chaleureusement M. le Professeur Ch. DUFRAISSE pour l'attention constante avec laquelle il a suivi ce travail et la formation scientifique, qu'il s'est attaché à me donner pendant les trois années que j'ai passées dans son laboratoire. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance.

Mes sincères remerciements vont également à M. A. ETIENNE, Sous-Directeur du laboratoire de Chimie organique, qui a spécialement guidé mes recherches, dont les conseils avisés et l'aide morale m'ont été précieux.

Je me rappellerai avec plaisir les années passées avec les amis que je me suis faits dans l'ambiance studieuse de ce laboratoire.

CHAPITRE PREMIER

LA BENZO-ISATINE LINÉAIRE

Note au sujet de la nomenclature.

La benzo-isatine linéaire ou benzo(lin-)isatine a été dénommée également benzo[5,6]isatine en conservant le système de numérotage de l'isatine. On peut l'appeler encore benzo (f) isatine pour appliquer le système de nomenclature des « American Chemical Abstracts ». Les autres dérivés indoliques ont été dénommés de la même manière.

Au moment où ce travail a été entrepris, les deux benzo-isatines angulaires. L' α - et la β -naphtisatines (I, II), étaient seules connues. La raison en est que leur synthèse est assez aisée par réaction de Sandmeyer, à partir des α - et β -naphtylamines.

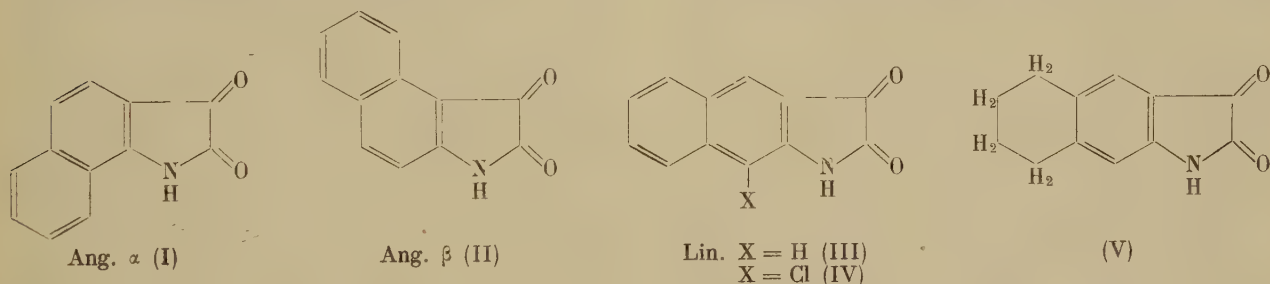
Cependant on aurait pu penser, qu'il aurait été possible de préparer, à partir de la β -naphtylamine, le dérivé linéaire (III), à côté du dérivé angulaire (II); en fait, toutes les synthèses effectuées avec cette naphthylamine n'ont conduit qu'à la β -naphtisatine (II). Mais, si l'on supprime le caractère aromatique naphthalénique de la molécule par hydrogénation du noyau ne portant pas l'aminogène, on peut obtenir un dérivé tétrahydrogéné (V) de la benzoisatine linéaire (III). C'est ce qu'a fait J. von BRAUN, en 1927 (1), en appliquant la synthèse de Sandmeyer à l'acétamidotétraline. Par ce procédé, l'auteur a obtenu la tétrahydrobenzoisatine linéaire (V) à côté de son isomère angulaire, sans toutefois avoir pu aboutir aux isatines complètement aromatiques correspondantes (II, III), par déshydrogénation.

méthode, que nous n'avons pas manqué d'essayer, avant d'avoir eu connaissance des travaux de DETHLOFF et SCHREIBER, ne nous avait jamais donné de bons résultats. Après la publication des travaux des auteurs, nous avons repris ce procédé et nous avons constaté, que la réaction était encore très délicate et les résultats fluctuants. Nous avons alors considéré que notre procédé, indiqué plus loin, restait une méthode commode pour obtenir la benzo[lin-]isatine (*).

Pour former l'enchaînement benzo-indolique à partir de l'acide amino-3 naphtoïque-2 (VI), nous sommes partis de l'acide naphtylglycine-*o*-carboxylique (VII) déjà obtenu par FIERZ-DAVID et TOBLER (5) par condensation de l'acide amino-3 naphtoïque-2 avec l'acide monochloracétique.

L'acide naphtylglycine-*o*-carboxylique (VII) a été transformé, sous forme de diester éthylique, en benzo(lin-)indoxylate d'éthyle (VIII) et sous forme de sel de potassium en O,N-diacétylbenzo(lin-)indoxyle (X).

La cyclisation en benzo(lin-)indoxylate d'éthyle (VIII),



Par contre, si le sommet 1 de la β -naphtylamine est occupé par un groupement très solidement fixé, tel qu'un halogène (chlore par exemple), la cyclisation, par la réaction de Sandmeyer, peut avoir lieu sur le sommet 3 et l'on obtient alors la chloro-7 benzo [5,6] isatine (IV) (2,3). Toutefois la déchloration de ce produit en l'isatine simple est difficile.

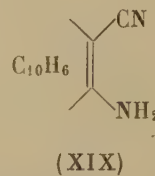
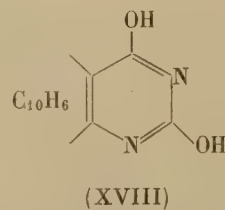
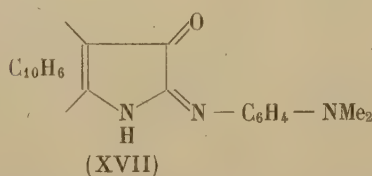
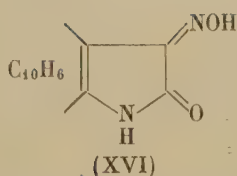
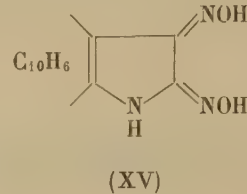
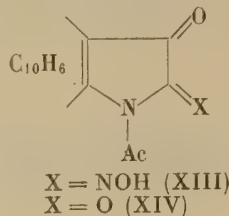
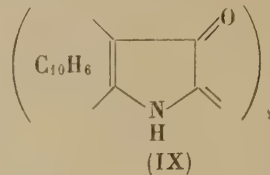
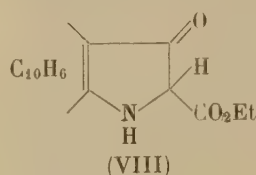
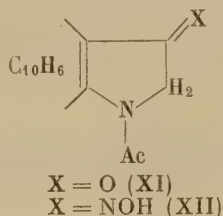
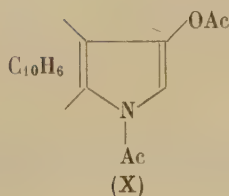
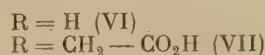
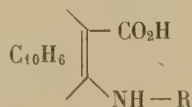
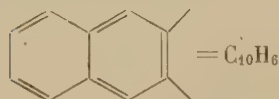
Aucune de ces voies ne nous semblait très intéressante pour obtenir la benzo-isatine linéaire (III). Nous avons préféré rechercher un autre procédé utilisant l'acide amino-3 naphtoïque-2 (VI), matière première maintenant accessible. Mais alors que nous étions arrivés au résultat cherché, nous apprenions que DETHLOFF et SCHREIBER (4) venaient, eux aussi, de trouver une méthode de préparation de cette même isatine, par oxydation de la « fondue » du benzo-indoxyle linéaire et du benzo-indigo correspondant. Cette

par une réaction du type Claisen, dans les conditions employées pour transformer le diester de l'acide phénylglycine-*o*-carboxylique en indoxylate d'éthyle (mélange d'alcool absolu et de benzène anhydre en présence de sodium), ne donne pas de bons résultats. Nous ne sommes arrivés au but, qu'en opérant dans l'éther anhydre avec du sodium finement divisé et continuellement décapé par trituration au moyen de billes de verre constamment en mouvement dans le flacon à réaction.

Le benzo-indoxylate d'éthyle (VIII) est un corps très réactif. Par les alcalis dilués à chaud en présence d'air, il se transforme en bis benzo(lin-)indigo (IX) après hydrolyse et décarboxylation. La préparation de l'isatine (III)

(*) Une partie des résultats a déjà été signalée dans une Note aux Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 1950, 230, 1960.

à partir de l'ester benzo indoxyle précédent n'a pu être réalisée directement sans passer par l'indigo correspondant (IX) de sorte que nous avons cherché une autre voie, pour préparer cette isatine.



On sait que l'acide phénylglycine-*o*-carboxylique est capable, à l'état de sel de sodium, de se cycliser par l'anhydride acétique en un dérivé indoxyle: le O,N-diacétylindoxyle. FIERZ-DAVID et TOBLER (5), qui avaient essayé une réaction analogue avec l'acide naphtylglycine-*o*-carboxylique (VII) l'avaient réalisée avec de mauvais rendements. Nous avons repris cette réaction et nous avons remarqué, qu'avec l'acide (VII), dans l'anhydride acétique en présence d'acétate de potassium, la cyclisation en O,N-diacétyl(lin)benzo indoxyle (X) avait lieu entre 90-100°, avec un rendement de 50 % et qu'il se formait simultanément et, toujours dans les mêmes proportions, un produit insoluble, brun, que nous n'avons pas identifié. Par contre, en opérant dans les mêmes conditions mais avec le sel dipotassique de l'acide (VII), et en chauffant entre 120-130°, il ne se produit plus d'insoluble et le dérivé diacétylé (X), s'obtient avec des rendements supérieurs. Ce corps se dissout dans les alcalis dilués, en donnant, après désacétylation totale et oxydation, le dibenzo(lin)indigo (IX).

D'une manière analogue à ce qui se passe pour la désacétylation du benzologue inférieur diacétylé, nous avons obtenu le N-acétylbenzo(lin)indoxyle (XI), par hydrolyse du dérivé diacétylé (X), dans un milieu tamponné par du sulfite de sodium. Dans d'autres conditions de pH (en milieu carbonaté de sodium par exemple), on obtient une résine verdâtre à fluorescence bleue, incristallisable; en solution alcaline diluée, celle-ci, très autooxydable, se transforme à l'air en le dibenzo-indigo (IX).

Le dérivé N-acétylé (XI) est capable de donner avec l'hydroxylamine, la β -oxime (XII) correspondante, et par nitrosation (nitrite de sodium et acide acétique) le dérivé isonitrosé en α qui est l' α -oxime acétylée de l'isatine (XIII). Signalons que ce dernier corps peut s'obtenir en une seule opération, à partir du dérivé diacétylé (X), en effectuant une O-désacétylation rapide par la soude diluée, en atmosphère d'azote, suivie d'une nitrosation en milieu acétique, comme celle indiquée plus haut.

La dioxime- α,β ou benzo(lin)isatine dioxime α,β , (XV) s'obtient par la méthode habituelle d'oximation avec

le chlorhydrate d'hydroxylamine à partir de la N-acétylbenzo-isatoxime- α (XIII) en même temps qu'il y a désacétylation.

L'hydrolyse de la N-acétylbenzo-isatoxime- α (XIII),

donne des produits différents suivant qu'elle est faite en milieu acide ou alcalin. Ainsi, le produit se dissout dans les alcalis dilués à chaud et se transforme avec extension de cycle, après désacétylation, en dihydroxy-2,4 benzo [6,7] quinazoline ou naphtoylène-urée-2,3 (XVIII). Signalons que ce corps a déjà été préparé par synthèse du cycle quinazolique, à partir de l'acide amino-3 naphthoïque-2 et de l'urée (6,7) et qu'une telle transposition se produit également pour l'oxime- α du benzologue inférieur.

En milieu acide, la N-acétylbenzo(lin)isatoxime- α (XIII), peut subir deux réactions différentes, suivant les solvants employés. Chauffée dans le dioxane avec l'acide chlorhydrique, elle se désacétyle et se transforme en benzo (lin)isatoxime- β (XVI). A vrai dire, cette réaction peut s'interpréter simplement, car il est vraisemblable que l'hydrolyse du groupement isonitroso donne lieu à la formation d'isatine (III) et de chlorhydrate d'hydroxylamine; ce dernier réagirait aussitôt sur la carbonyle en β -de l'isatine selon le mode habituel, pour donner l'isat-oxime- β (XVI). Cette explication est d'autant plus raisonnable que l' α -oxime acétylée (XIII), chauffée dans l'acétone chlorhydrique, subit une double hydrolyse en benzo (lin)isatine (III), le chlorhydrate d'hydroxylamine, formé dans le milieu, étant capté de préférence par l'acétone avant de réagir sur l'isatine mise en liberté.

Une autre méthode permettant d'obtenir la benzo(lin) isatine à partir du N-acétylbenzoindoxyle (XI), consiste à traiter ce produit par la *p*-nitrosodiméthylaniline (ou son chlorhydrate) dans l'alcool en présence de carbonate de sodium. On obtient ainsi, par condensation et N-désacétylation, le dérivé anilé de la benzo-isatine (XVII). Signalons encore, que celui-ci peut être obtenu également, mais avec de mauvais rendements, à partir du O,N-diacétylbenzo-indoxyle (X) en milieu alcoolique légèrement plus alcalin (carbonate de sodium et un peu de soude caustique).

Le (*p*-diméthylaminophénylimino)-2 benzo [5,6] indoxyle (XVII), soluble dans l'acide chlorhydrique dilué avec une forte coloration rouge, se scinde par hydrolyse acide en benzo(lin)isatine (III).

L'isatine (III) cristallise sous deux formes de teintes jaunes différentes mais de même point de fusion donnant la même β -oxime (XVI) (avec le chlorhydrate d'hydroxylamine) et le même dérivé N-acétylé (XIV) (avec l'anhydride acétique). Signalons que les points de fusion indiqués par DETHLOFF et SCHREIBER (4) pour l'isatine (III) et sa β -oxime (XVI) ne correspondent pas à ceux que nous indiquons; ce désaccord est sans doute dû au fait, que la technique de détermination des points de fusion est différente (chauffage instantané dans notre cas, chauffage lent dans le cas des autres auteurs).

Cette benzo-isatine est soluble dans les alcalis dilués avec la formation du benzo isatate alcalin capable de redonner le produit initial par acidification et de se condenser avec les cétones comme on le verra plus loin (réaction de Pfizinger).

L'oxime- β (XVI), chauffée sous vide se décompose vers 270° en amino-2 cyano-3 naphthalène (XIX), tout comme le benzologue inférieur, l'isatoxime β , donnait l'amino-2 benzonitrile-3.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Acide naphtylglycine *o*-carboxylique (VII).

Nous avons repris et amélioré la technique de FIERZ-DAVID et TOBLER (5), en remplaçant le carbonate de sodium par la potasse. On dissout par chauffage à l'ébullition 100 g d'acide amino-3 naphthoïque-2 dans une solution de 110 g de potasse dans 300 cm³ d'eau. On ajoute ensuite, par petites fractions à la solution chaude, une solution de 75 g d'acide monochloracétique dans 50 cm³ d'eau. On chauffe au reflux pendant 2 h. Le sel dipotassique jaune précipite. Quantité obtenue 70-80 g. Le filtrat est acidifié pour obtenir l'acide libre.

Le diacide cristallise en aiguilles jaunes dans l'alcool aqueux (70:30). Il est peu soluble dans l'éther, le benzène, soluble dans l'acide acétique. Il se résinifie en solution par chauffage. $F_{\text{inst}} = 252-253^\circ$. ($F_{\text{lit}} = 240^\circ$) (5).

Monoester éthylique C₁₆H₁₅O₄N. — Il est obtenu par estérification incomplète du di-acide. On admet par analogie avec ce qui se passe pour l'acide phénylglycine-*o*-carboxylique que l'estérification, s'est faite sur le carboxyle de la chaîne latérale. L'acide est dissous à chaud dans l'alcool absolu avec un peu d'acide sulfurique concentré et un peu de benzène pour entraîner l'eau formée. Après 5 ou 6 h de chauffage, on sépare le monoester de la même manière que pour la préparation du diester décrit ci-dessous.

Aiguilles jaunes (alcool) $F_{\text{inst}} = 197-198^\circ$.

Analyse :

Calculé :	C % 65,92	H % 5,52	N % 5,12
Trouvé :	65,4	5,3	5,3.

Diester éthylique C₁₇H₁₅O₄N. — On chauffe au reflux pendant 8 h, 2 g d'acide naphtylglycine-*o*-carboxylique sec avant 20 cm³ d'alcool absolu et 2 cm³ d'acide sulfurique à 66° Bé. La solution devient brune. Une partie du solvant est ensuite chassée sous vide, puis le résidu est versé dans une solution de carbonate de sodium glacée. Le diester précipite sous forme d'une résine verte, qui se sépare du sel de sodium de l'acide n'ayant pas réagi. Quantité obtenue 1,6 g (Rdt = 69 %). Aiguilles jaunes (alcool) $F_{\text{inst}} = 90-91^\circ$.

Le diester est soluble dans l'éther, les alcools méthylique et éthylique et le benzène.

Analyse :

Calculé :	C % 67,75	H % 6,35	N % 4,65
Trouvé :	67,6	6,3	4,8.

Benzo [lin.]indoxylate d'éthyle (VIII) C₁₅H₁₃O₃N.

La cyclisation du diester de l'acide naphtylglycine-*o*-carboxylique (VII) par la méthode utilisée pour le benzologue inférieur avec le sodium dans l'alcool absolu n'a pas donné de résultats. Plusieurs autres essais infructueux ont été faits avec le sodium et des mélanges de solvants, à chaud et à froid, (éther anhydre + alcool absolu, benzène + alcool absolu). Nous n'avons pu obtenir le benzo [5, 6] indoxylate d'éthyle avec des rendements convenables qu'en cyclisant le diester éthylique de l'acide naphtylglycine-*o*-carboxylique dans l'éther anhydre par le sodium divisé et constamment décapé. De plus, il importe d'opérer avec des réactifs bien anhydres dans un appareil bien sec, sinon on récupère une partie du produit initial.

La réaction se fait dans un tube en verre épais, contenant des billes de verre, muni d'une agitation mécanique et d'un réfrigérant à reflux. Les billes de verre constamment agitées, ont pour effet de maintenir le sodium actif en le décapant.

On dissout 1,5 g de diester éthylique dans 15 cm³ d'éther anhydre, puis on ajoute des billes (diam. 2 à 3 mm) jusqu'à ce qu'elles occupent au repos la moitié du volume de la solution. On introduit alors 0,3 g de sodium finement divisé. La réaction démarre, dès que l'on agite, et se poursuit jusqu'à disparition du sodium et formation d'un précipité jaune orange, ce qui exige 1 h 30 à 2 h. La solution est traitée par l'eau, puis acidifiée par l'acide acétique. On évapore l'éther et la résine verte est cristallisée dans le benzène. Quantité obtenue 0,8 g (Rdt = 66 %). Aiguilles jaune vert (benzène), $F_{\text{inst}} = 155-156^\circ$.

Le produit est soluble dans l'éther, l'alcool, l'acétate d'éthyle, le benzène, en donnant des solutions bleues fluorescentes.

Analyse :

Calculé :

C % 70,57 H % 5,12 N % 5,47 H mob. (2 H) % 0,78

Trouvé :

70,1 5,12 5,47 0,78

O,N-diacétylbenzo (lin) indoxyle ou acétyl-1 acétoxy-3 benzo [5,6]indole (X) C₁₆H₁₃O₃N.

Ce corps avait été signalé par FIERZ, DAVID et TOBLER (5) et dans un brevet de l'I. G. FARBEN (8). La préparation a été reprise en précisant les conditions opératoires.

52 g de sel dipotassique de l'acide naphtylglycine-*o*-carboxylique sec, sont broyés au mortier avec 52 g d'acétate de potassium, sec puis mélangés avec 320 cm³ d'anhydride acétique. Le tout est chauffé progressivement jusqu'à début de dégagement gazeux (décarboxylation), puis on maintient en température (110-130°), jusqu'à ce que le dégagement de gaz soit terminé (2 à 3 h). Par refroidissement, il y a prise en masse. On traite par 500 cm³ d'eau glacée. Le O,N-diacétylbenzoindoxyle se dépose. Quantité obtenue 33,8 g. (Rdt = 75 %). Aiguilles jaunes (acétate d'éthyle), $F_{\text{inst}} = 165-166^\circ$; F_{lit} (8) = 165-166°.

Ce corps est soluble dans la plupart des solvants usuels avec une fluorescence verte. Il se résinifie avec les acides forts dilués et par chauffage dans les alcalis dilués (solution à 5 %) il se dissout pour se transformer en dibenzo (lin)indigo (IX) par oxydation à l'air.

Analyse

Calculé :	C % 71,89	H % 4,9	N % 5,24
Trouvé :	71,5	4,7	5,4.

N-acétylbenzo (lin) indoxyle
ou acétyl-1 benzo [5,6] indoxyle (XI) $C_{14}H_{11}O_2N$.

Ce produit a été signalé dans un brevet (8). Il s'obtient par monodésacétylation du dérivé diacétylé précédent dans une solution de dioxane aqueux tamponnée par le sulfite de sodium.

On dissout 1 g de O,N-diacétylbenzoidoxyle dans 20 cm³ de dioxane, on ajoute une solution de 1 g de sulfite de sodium dans 15 cm³ d'eau et l'on chauffe au reflux pendant 2 h. On dilue par une quantité importante d'eau, et le résidu cristallin jaune-orange obtenu est lavé à l'eau. On le recristallise dans l'acétate d'éthyle ou l'alcool. Quantité obtenue 0,78 g (Rdt = 92 %). Aiguilles jaune-pâle. $F_{inst} = 181-182^\circ$; $F_{lit} = 185-186^\circ$ (8). Ce corps est soluble dans la plupart des solvants avec fluorescence verte. Traité par les alcalis dilués à chaud en présence d'air, il donne le dibenzo (lin.) indigo (IX).

Le dosage des hydrogènes mobiles donne une valeur inférieure à celle que l'on doit attendre, ce qui semblerait indiquer l'existence d'une tautomérie cétoénolique.

Analyse :

Calculé :	C % 74,65	H % 4,92	N % 6,22	H mob. % 0,44
Trouvé :	74,5	4,9	6,3	0,35.

Oxime $C_{14}H_{12}O_2N_2$ (XII). — On chauffe au reflux pendant 45 mn un mélange de 0,2 g de N-acétylbenzoidoxyle dans 8 cm³ d'alcool et de 0,3 g d'acétate de sodium, 0,3 g de chlorhydrate d'hydroxylamine dans 3 cm³ d'eau. L'oxime cristallise par refroidissement en gros prismes incolores. Prismes incolores (dioxane-eau). $F_{inst} = 252-254^\circ$ (solvaté). Quantité obtenue : 0,15 g (Rdt = 74 %). $F_{inst} = 270-271^\circ$ (désolaté). Ce produit est peu soluble dans le benzène, l'éther, l'alcool, l'eau, soluble dans le dioxane. Les solutions sont fluorescentes en bleu-violet.

Analyse :

Calculé :	C % 69,98	H % 5,03	N % 11,66
Trouvé :	69,3	4,9	12,0.

Dibenzo (lin) indigo (IX) $C_{24}H_{14}O_2N_2$.

FIERZ-DAVID et TOBLER (5), puis DETHLOFF et SCHREIBER (4) ont préparé le dibenzo-indigo linéaire par oxydation à l'air de la fondue benzo-indoxylrique. Il a été obtenu par action des alcalis dilués sur le N-acétylbenzo(lin) indoxyle en présence d'air.

0,5 g de N-acétylbenzoidoxyle (XI) sont mis en suspension dans 50 cm³ de soude diluée à 5 % et chauffés à l'ébullition pendant 10 mn. Le produit initial se dissout et la solution se colore fortement en rouge. En faisant passer un courant d'air, un précipité violet, amorphe est obtenu. Après lavage à différents solvants chauds, on obtient 0,25 g de dibenzo (lin.) indigo (Rdt = 80 %). $F > 400^\circ$.

Ce corps est insoluble dans les solvants usuels, il se dissout mal dans le nitrobenzène et le chlorobenzène et il sublime sous vide avec destruction partielle à partir de 370° en gros cristaux prismatiques violet-noir à reflets bruns. La cuve est rouge.

Le O,N-diacétylbenzo(lin)indoxyle (X), traité dans les mêmes conditions, donne le même indigo avec d'aussi bons rendements.

N-acétylbenzo (lin) isatoxime- α
ou acétyl-1 benzo [5,6] isatoxime-2 (XIII) $C_{14}H_{20}O_3N_2$.

On dissout 0,5 g de N-acétylbenzoidoxyle dans 10 cm³ de dioxane et ajoute une solution concentrée de nitrite de sodium (1 g dans 2 cm³ d'eau). Dans ce mélange chauffé à 50-60°, on ajoute, par petites portions, 10 cm³ d'acide

acétique; la fluorescence verte disparaît et la solution devient rouge. On laisse réagir un moment à cette température, puis on chauffe à l'ébullition quelques minutes. Par refroidissement, l'isatoxime cristallise en aiguilles rouges. La solution concentrée donne un deuxième jet. Quantité totale obtenue 0,45 g (Rdt = 80 %). Aiguilles rouge-sang (ac. acétique). $F_{inst} = 265-268^\circ$. La décomposition par chauffage lent commence vers 230°.

Ce corps est soluble dans l'alcool, le dioxane, l'acide acétique, insoluble dans l'eau et l'éther.

On peut encore opérer en un seul stade à partir du O,N-diacétylbenzoidoxyle (X) en effectuant une O-désacétylation rapide par la soude diluée en atmosphère d'azote, suivie d'une nitrosation en milieu acétique, comme celle qui est indiquée plus haut, mais les rendements sont moins bons (Rdt = max 60 %).

1° Hydrolyse par la soude diluée. Préparation de la dihydroxy-2,4 benzo-6,7 quinazoline ou naphthylène-urée-3,2 (XVIII).

Analyse :

Calculé :	C % 66,13	H % 3,96	N % 11,02
Trouvé :	66,2	3,7	11,4.

On chauffe à l'ébullition pendant quelques minutes 0,1 g de N-acétylbenzoisatoxime- α dans 5 cm³ de NaOH à 10 %, puis on acidifie par l'acide chlorhydrique concentré. Le produit précipite. Quantité obtenue : 55 mg (Rdt = 30 %). Cristaux jaune-pâle (ac. acétique), $F = 352-354^\circ$, $F_{lit} = 356^\circ$ (6,7).

Ce corps est peu soluble dans la plupart des solvants avec une fluorescence bleu-violette. Il a été identifié avec un produit authentique préparé par fusion de l'acide amino-3-naphthoïque-2 avec l'urée (7).

2° Hydrolyse par les acides dilués. — a) Dans l'acétone chlorhydrique. Préparation de la benzo (lin.) isatine (voir plus loin).

b) Dans le dioxane chlorhydrique. Préparation de la benzo(lin)isatoxime- β (XVI) ($C_{12}H_8O_2N_2$). — On chauffe au reflux pendant 2 h, un mélange de 0,3 g, de N-acétylbenzoisatoxime- α dans 15 cm³ de dioxane et 3 cm³ d'HCl concentré. La solution rouge devient orangée. Après un repos d'une nuit, on concentre à demi-volume sous vide, on dilue, par 30 cm³ d'eau puis on chauffe à l'ébullition pour dissoudre le produit déjà précipité. Après refroidissement lent, la benzoisatoxime- β se dépose en aiguilles jaunes. Quantité obtenue 0,21 g (Rdt = 84 %). On la purifie par cristallisation dans l'acide acétique ou le dioxane. Aiguilles jaunes $F_{inst} = 314-315^\circ$ (solvaté), $F_{inst} = 324-326^\circ$ (désolaté).

Il n'y a pas de dépression du point de fusion de l'isatoxime- β préparée par cette méthode avec celle obtenue à partir de la benzoisatine par la méthode habituelle au chlorhydrate d'hydroxylamine.

Il importe de bien respecter les conditions opératoires, sinon la purification est difficile.

(p-Diméthylaminophénylimino)-2-benzo [5,6] indoxyle (XVII) $C_{18}H_{17}O_3N$.

On prépare une solution de p-nitrosodiméthylaniline à partir de 2,2 g de chlorhydrate de la base, que l'on chauffe au bain-marie avec 2,0 g de carbonate de sodium et 75 cm³ d'alcool. On ajoute ensuite à cette solution 2,5 g de N-acétylbenzo-indoxyle et l'on chauffe quelques minutes à l'ébullition. La coloration verte initiale de la solution devient violette, puis l'anile totalement insoluble, précipite en aiguilles violet-noir. On sépare et lave à l'eau bouillante jusqu'à ce que le filtrat soit incolore. Le produit est suffisamment pur. Quantité obtenue 3,6 g (Rdt quantitatif). Aiguilles violet-noir. $F_{inst} = 224-225^\circ$.

L'anile est pratiquement insoluble dans les solvants courants.

On peut également obtenir cet anile à partir du dérivé diacétylé (X) mais en milieu plus alcalin (carbonate et un peu de soude caustique). Les rendements sont très variables et en général médiocres (25 à 30 %).

Analyse :

Calculé :	C % 75,22	H % 5,64	N % 13,85
Trouvé :	75,1	5,4	13,4.

Benzo (lin) isatine ou benzo [5,6] isatine

(III) $C_{12}H_7O_2N$.

a) *Préparation à partir du (p-diméthylaminophénylino)-2-benzo[5,6] indoxyle.* — On ajoute à 70 cm³ d'acide chlorhydrique (1:6) 2,0 g de (p-diméthylaminophénylino)-2-benzo[5,6]indoxyle. Il y a dissolution immédiate à froid et formation d'une solution rouge foncé, que l'on chauffe à l'ébullition pendant quelques minutes. Il se dépose un volumineux précipité rouge, que l'on sépare de la solution presque incolore. On purifie par transformation en benzoisatate de potassium par chauffage avec 60 cm³ de lessive de potasse (1:5). L'insoluble est séparé puis la solution est acidifiée par l'acide chlorhydrique concentré. Une deuxième purification se fait par cristallisation dans l'acide acétique. Quantité obtenue 1,06 g (Rdt = 68 %).

Ce corps cristallise dans l'acide acétique sous deux formes, l'une en carrés de couleur rouge-vif, l'autre en feuillets de couleur orangée, de points de fusions identiques. $F_{inst} = 299-300^\circ$, $F_{inst} = 285^\circ$ (4). Il n'y a pas de dépression du point de fusion du mélange des deux formes. La forme en carrés rouges, la moins soluble, s'obtient par cristallisation dans l'acide acétique, à côté de l'autre forme, et, seule, par cristallisation lente dans le dioxane. La forme en feuillets orangés, la plus soluble, se forme plus couramment dans la plupart des solvants. L'isatine est insoluble dans l'eau, l'éther, le benzène, peu soluble dans l'alcool, le méthanol, l'acétate d'éthyle, soluble dans le dioxane, l'acide acétique. Elle est sublimable sous vide en ses deux formes cristallines.

Analyse :

	Calculé :	C % 73,08	H % 3,57	N % 7,10
Carrées	Trouvé :	72,85	3,5	7,3
Feuillets	Trouvé :	72,9	3,4	6,3.

b) *Préparation à partir de la N-acétylbenzo(lin)isatoxime- α .* — 0,3 g de N-acétylbenzo-isatoxime- α sont mis en suspension dans 20 cm³ d'acétone et 6 cm³ d'acide chlorhydrique (1:1). On chauffe au reflux pendant 2 h. Il y a dissolution et la solution rouge s'éclaircit. On concentre sous vide jusqu'à cristallisation. On dilue par l'eau, puis on sépare le produit brut. Quantité obtenue 0,22 g (Rendement quantitatif). On peut effectuer la purification comme ci-dessus par passage au benzo [5,6] isatate de potassium. Quantité obtenue 0,18 g. (Rdt = 68 %). $F_{inst} = 290-292^\circ$. Par cristallisation dans l'acide acétique on retrouve les deux formes cristallines déjà décrites plus haut et il n'y a pas de dépression du point de fusion du mélange.

Dérivé N-acétylé (XIV) $C_{14}H_9O_3N$. — On chauffe au reflux 0,1 g d'isatine en suspension dans 2 à 2,5 cm³ d'anhydride acétique. Au bout de 10 à 15 mn le produit acétylé cristallise en aiguilles orangées. Quantités obtenue 0,1 g.

(Rdt = 89 %). Aiguilles jaune-orangé (ac. acétique). $F_{inst} = 255-256^\circ$, sublimables sous vide.

Analyse :

Calculé :	C % 70,28	H % 3,79	N % 5,85
Trouvé :	70,0	4,7	5,8

Oxime- β (XVI) $C_{12}H_8O_2N_2$. — On chauffe, au reflux pendant 30 mn, 0,2 g d'isatine dans 30 cm³ d'alcool, avec 0,3 g d'acétate de sodium et 0,3 g de chlorhydrate d'hydroxylamine. Après un repos d'une nuit, on concentre et précipite par l'eau. Quantité obtenue 0,18 g (Rdt = 86 %). Aiguilles jaunes (ac. acétique). $F_{inst} = 326-327^\circ$.

Ce corps est insoluble dans l'eau, l'éther, le cyclohexane, le benzène, soluble dans les alcools (méthylique et éthylique et l'acétone.

Analyse :

Calculé :	C % 67,91	H % 3,80	N % 13,19
Trouvé :	67,9	3,7	13,3.

Dioxine- α - β (XV) $C_{12}H_9O_2N_3$. — On chauffe pendant 2 h au reflux 0,3 g de N-acétylbenzoisatoxime- α , 15 cm³ d'alcool et 5 cm³ d'eau contenant 0,45 g de chlorhydrate d'hydroxylamine et 0,45 g d'acétate de sodium. Le produit initial se dissout et la solution devient orangée. On ajoute 10 cm³ d'eau et on chauffe à l'ébullition pour redissoudre la dioxine précipitée. Le produit cristallise par refroidissement en rectangles jaunes. Quantité obtenue 0,23 g. (Rdt = 73 %). $F_{inst} = 288-290^\circ$ (décomp.).

Le produit est insoluble dans l'eau et l'éther, soluble dans l'alcool, l'acide acétique, le dioxane. Il est instable à la chaleur.

Analyse :

Calculé :	C % 63,43	H % 3,94	N % 18,49
Trouvé :	63,2	4,3	18,8.

Amino-3 cyano-2 naphthalène (XIX) $C_{11}H_8N_2$.

On chauffe progressivement à partir de 160°, 0,2 g de benzoisatoxime- β dans un appareil à sublimer sous vide. Vers 240°, le nitrile sublime en aiguilles jaune-pâle. On maintient le chauffage à cette température pendant la durée de la réaction. Quantité obtenue 0,11 g (Rdt = 70 %).

Aiguilles jaune-pâle (alcool). $F_{inst} = 163-164^\circ$.

L' amino-3 cyano-2 naphthalène est soluble dans la plupart des solvants avec une fluorescence bleu-violet.

Analyse :

Calculé :	C % 78,54	H % 4,78	N % 16,65
Trouvé :	78,3	4,9	16,8.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) J. von BRAUN, *Ann.*, 1927, 451, 1.
- (2) I. G. FARBE, *Akt. Ges. D.R.P.*, 541 924, 1932.
- (3) A. ÉTIENNE, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, 5, 16, 515.
- (4) W. DETHLOFF et K. SCHREIBER, *Ber.*, 1950, 83, 157.
- (5) H. E. FIERZ-DAVID et R. TOBLER, *Helv. Chim. Acta*, 1922, 5, 557.
- (6) F. CURD, J. LANQUIST et F. ROSE, *J. Chem. Soc.*, 1948, 1759.
- (7) A. ÉTIENNE et M. LEGRANS, *C. R.*, 1950, 231, 232.
- (8) I. G. FARBE, *Akt. Ges. B. F.*, 672 258, 1929; E. P., 326, 523, 1930.

CHAPITRE II

SUR QUELQUES α -AZANTHRACÈNES ET QUELQUES BENZACRIDINES

Note au sujet de la nomenclature.

Pour dénommer les dérivés α -azanthracéniques simples ou benzoquinoléines linéaires, nous avons adopté de préférence les noms de aza-1 anthracène ou de benzo [6,7] quinoléine; à ce dernier terme correspond celui de benzo [g] quinoléine de la nomenclature du « Ring Index » et des « American Chemical Abstracts ». Pour les benzologues, on a choisi de préférence la nomenclature plus simple des « American Chemical Abstracts » utilisant le squelette de l'acridine.

Bien qu'un certain nombre de dérivés à enchaînement azanthracénique ait été décrit [voir entre autres (1)], les préparations de ces corps sont toujours restées assez spéciales. Aussi la benzoisatine linéaire (I) obtenue de la manière décrite précédemment, constitue une matière première intéressante pour les synthèses par extension de cycle propres aux isatines. Nous avons étudié spécialement, avec cette intention, la réaction de CAMPS et la réaction de PFITZINGER (*).

Par la réaction de CAMPS (2), la N-acétylbenzo(lin) isatine (II) est capable de se transformer par les alcalis dilués, en un dérivé α -azanthracénique: l'acide hydroxy-2 aza-1 anthracènedicarboxylique-4 ou acide hydroxy-2 benzo [6,7] cinchoninique (IV), tautomère avec l'acide benzo [6,7] quinolone-2 carboxylique-4.

Cet acide donne un ester méthylique, avec l'alcool méthylique et l'acide sulfurique, et, avec le sulfate de méthyle, un dérivé N ou O-méthylé. De plus, par chauffage vers 370°, il se décarboxyle en hydroxy-2 aza-1 anthracène ou benzo [6,7] quinolone-2 (III). Enfin, oxydé par l'acide chromique, il est susceptible de donner la mésoquinone correspondante (V).

La réaction de PFITZINGER (3) appliquée à l'isatine (I) et aux cétones α -méthyléniques aliphatiques comme partenaires donne les dérivés substitués en 2 de l'acide aza-1 anthracène carboxylique-4 ou acide benzo [6,7] cinchoninique. Avec l'acétone, on obtient l'acide méthylé en 2 (X), lequel chauffé seul, brusquement au-dessus de son point de fusion, ou mieux en présence de chromite de cuivre, vers 240°, se décarboxyle en méthyl-2 aza-1 anthracène (IX), déjà obtenu d'une autre manière par LINDNER et STAUFFER (4).

L'acétophénone se condense, dans les mêmes conditions, pour donner l'acide phényl-2 (XII) qui est le benzologue linéaire de « l'Atophan ». Cet acide, chauffé au voisinage de son point de fusion, se décarboxyle en phényl-2 aza-1 anthracène (XI), identifié avec le produit obtenu antérieurement par action du magnésien du bromobenzène sur l'aza-1 anthracène (1).

L'oxydation chromique acétique de cet acide, le transforme en la mésoquinone correspondante: l'acide phényl-2 aza-1 anthraquinone-9,10 carboxylique-4 (VII), corps déjà obtenu antérieurement par oxydation de l'acide chloro-9 phényl-2 aza-1 anthracène carboxylique-4 (5).

L'acide pyruvique a été condensé encore de la même

manière avec la benzoisatine (I) pour donner l'acide aza-1 anthracènedicarboxylique-2,4 (XV). Ce diacide subit facilement une monodécarboxylation, par chauffage sous vide vers 270°. On admet, par analogie avec ce qui se passe pour le benzologue inférieur où le carboxyle en 2 du diacide est plus labile que celui qui est en 4 (3), que le corps préparé est l'acide aza-1 anthracènedicarboxylique-4 (XIV). Durant la monodécarboxylation du diacide (XV), il se forme simultanément un peu d'aza-1 anthracène (XIII) par décarboxylation totale. Cependant, il est peu commode d'obtenir celui-ci directement à partir du diacide; il vaut mieux faire la décarboxylation en deux temps, le monoacide (XIV) étant plus facilement décarboxylable ensuite à 220° en présence de chromite de cuivre.

Par oxydation chromique de chacun de ces acides (XIV) et XV, on obtient les mésoquinones correspondantes: les acides aza-1 anthraquinone-9,10 monocarboxylique-4 (V) et dicarboxylique-1,4 (VIII); ce dernier corps se décarboxyle facilement en aza-1 anthraquinone-9,10, qui a été identifiée avec l'aza-1 anthraquinone-9,10 préparée par une autre méthode (1).

La cyclohexanone a été condensée avec la benzoisatine (I) en acide tétrahydro-1,2,3,4 benzo [b] acridine carboxylique-12 (XVII), décarboxylable vers 300° en tétrahydro-1,2,3,4 benzo[b]acridine (XVI). Celle-ci traitée, par la litharge au-dessus de 300°, donne la benzo[b]acridine ou aza-5 naphtacène (XVIII) avec d'assez mauvais rendements. La préparation de ce dernier corps peut se faire directement à partir de l'acide tétrahydrogéné (XVII) par chauffage en présence de litharge, la décarboxylation et la déshydrogénation ayant lieu simultanément. Signalons que cet azatétracène (XVIII) avait déjà été préparé par différents auteurs [SCHOFF (6), ALBERT, BROWN et DUEWELL (8), von BRAUN (7)], par d'autres méthodes.

L'oxydation de la benzo[b]acridine par l'acide chromique dans l'acide acétique a lieu sur les sommets méso, comme pour l'aza-1 anthracène et donne la benzo[g]acridinedione-6,11 (XIX).

Enfin la réaction de Pfizinger a été appliquée à l'aza-1 à la β -tétralone.

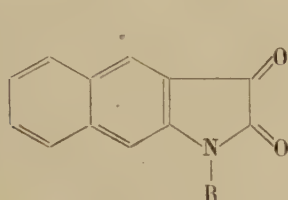
L'aza-tétralone donne l'acide dihydro-5,6 dibenzo [b, h] acridine-carboxylique-7 (XX). Ce dernier se décarboxyle et se déshydrogène simultanément vers 300° en dibenzo [b, h] acridine (XXI), sans qu'il ait été possible d'isoler le dihydruène en 5,6 intermédiaire. Cette dibenzo-acridine avait été préparée peu de temps avant nous par MM. BUU-HOI et JACQUIGNON (9) par une autre méthode.

L'oxydation chromique acétique de la dibenzo [b, h]

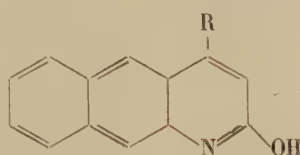
(*) L'essentiel des résultats a déjà été publié dans deux Notes aux Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 1951, 233, 262 et 1952, 234, 1543.

acridine donne une seule quinone; l'impossibilité pour ce corps de fournir une phénazine avec l'o-phénylènediamine lui ôte la possibilité d'être une ortho-quinone (en 5-6). De plus, les propriétés photochimiques de la dibenzacridine, dont nous parlerons plus loin, infirment également cette hypothèse et prouvent que la quinone obtenue est une mésoquinone acénique: la dibenzo [*b,h*]acridine-dione-8,13 (XXII).

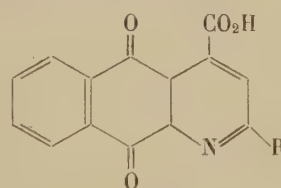
[*a,i*]acridine carboxylique-14 (XXIV); ceci se conçoit d'ailleurs aisément, car le méthylène en 1 activé par le carbonyle et par le noyau benzénique est plus réactif que le méthylène en 3 voisin du carbonyle. Par chauffage vers 250°, l'acide se décarboxyle et se déshydrogène simultanément en dibenzo [*a,i*]acridine (XXV). Ce corps a déjà été préparé de deux manières différentes par STROHBACH (10) et par HEY et JACKSON (11).



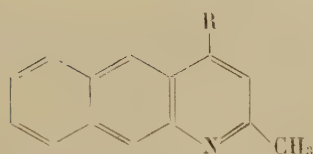
R = H (I)
R = Ac (II)



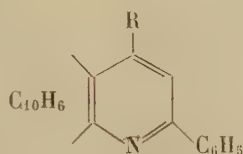
R = H (III)
R = CO₂H (IV)



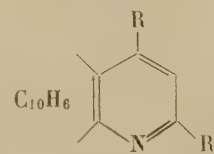
R = H (V)
R = OH (VI)
R = C₆H₅ (VII)
R = CO₂H (VIII)



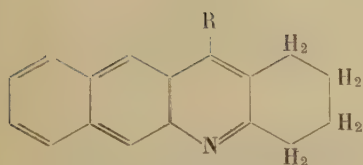
R = H (IX)
R = CO₂H (X)



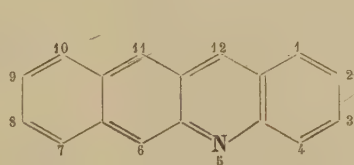
R = H (XI)
R = CO₂H (XII)



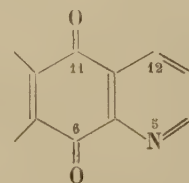
R = R' = H (XIII)
R' = H; R = CO₂H (XIV)
R = R' = CO₂H (XV)



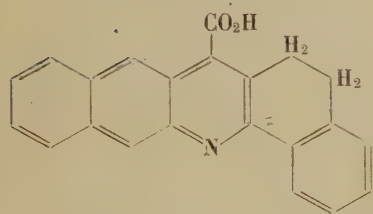
R = H (XVI)
R = CO₂H (XVII)



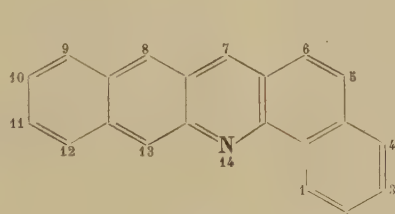
(XVIII)



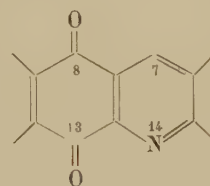
(XIX)



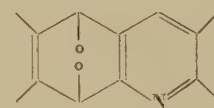
(XX)



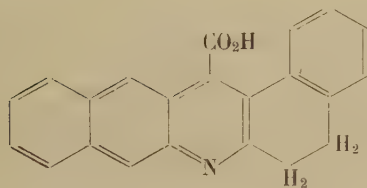
(XXI)



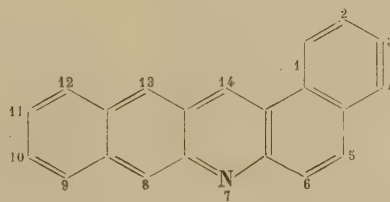
(XXII)



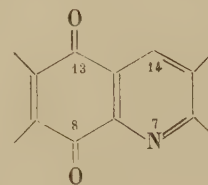
(XXIII)



(XXIV)



(XXV)



(XXVI)

Avec la β -tétralone, les deux méthylènes en 1 et 3 voisin du carbonyle sont susceptibles de réagir. La réaction avec la benzo(lin)isatine devait pouvoir donner deux acides azacéniques pentacycliques: l'un linéaire, l'autre angulaire, isomères entre eux et avec l'acide obtenu plus haut avec l' α -tétralone. Il semble que l'on ne puisse obtenir ici, que le dérivé angulaire: l'acide dihydro-5,6 dibenzo

L'oxydation chromique acétique de la dibenzo [*a,i*]acridine (XXV) donne, comme son isomère XXI, et pour les mêmes raisons, la mésoquinone acénique: la dibenzo [*a,i*]acridine dione-8,13 (XXVI).

Photochimie des benzazanthracènes. Les benzazanthracènes, préparés au cours de ces recherches, peuvent être considérés à la fois comme des benzologues des azanthra-

cènes et de l'acridine. Il était donc naturel de vouloir comparer leurs propriétés photochimiques à celles de ces derniers corps et à celles de leurs isostères purement carbocycliques: le naphtacène et le benzonaphtacène angulaire.

En ce qui concerne d'abord la photooxydation les faits observés sont les suivants:

L'azanaphtacène ou benzo [*b*] acridine (XVIII), irradié à la lumière solaire, dans un solvant tel que le sulfure de carbone ou le benzène, paraît donner un photooxyde, que nous n'avons cependant jamais pu isoler mais qui conduit à la mésoquinone: l'azanaphtacène-quinone-6,11 (XIV) comme terme ultime de la photooxydation.

Dans les mêmes conditions, la dibenzo [*a,i*] acridine (XXV) se comporte de manière analogue et fournit, sans doute par l'intermédiaire du photooxyde instable, la mésoquinone: le dibenzo [*a,i*] acridine dione 8,13 (XXVI).

Par contre, la dibenzo [*b,h*] acridine, irradiée, dans les mêmes conditions, à la lumière solaire, donne un photooxyde cristallisé (XXIII) très faiblement coloré en jaune, et dont les solutions sont fluorescentes en bleu-violet. La position du pont peroxydique est vraisemblablement en 8,13, c'est-à-dire sur les carbones méso de l'enchaînement azanthracénique, car le photooxyde peut être transformé facilement en dibenzo [*b,h*] acridine dione-8,13 (XXII), déjà obtenue par oxydation chromique du même benzazanaphtacène XXI. De plus, ce peroxyde, chauffé instantanément vers 200°, se décompose d'une manière explosive, comme le photooxyde d'anthracène, pour donner la quinone précédente sans dégagement d'oxygène.

En bref, dans les solvants photooxydants, les corps (XVIII), (XXI) et (XXV) fixent l'oxygène libre sur les positions méso de l'enchaînement anthracénique pour donner les endoperoxydes plus ou moins stables et, comme termes ultimes, les quinones correspondantes. Ils se comportent donc comme les acènes purement carbocycliques et les azanthracènes.

La dimérisation de la benzo [*b*] acridine (XVIII) et des deux dibenzacridines (XXI et XXV) a été également essayée en solution saturée dans l'éther à l'air et dans le vide. Les trois produits se transforment en dimères cristallisés presque incolores fondant au-dessus de 300°, insolubles dans les solvants et capables, comme tous les photodimères analogues, de régénérer les monomères respectifs par chauffage. La vitesse de dimérisation est plus rapide avec la benzo [*b*] acridine qu'avec les deux dibenzacridines. De plus, si l'irradiation a lieu en présence d'air, on peut isoler accessoirement un peu des quinones correspondantes et même de photooxyde, comme lors de la photooxydation effectuée en solution dans le sulfure de carbone.

Les dimères formés avec un monomère donné semblent être des mélanges d'isomères, qui toutefois n'ont pu être résolus en leurs constituants en raison de leur faible solubilité. L'existence de photodimères isomères est, en effet, très plausible pour les divers corps étudiées. D'une part, il est possible que la dimérisation se fasse, comme pour la photooxydation, par les sommets méso de l'enchaînement anthracénique (6,11 et 8,13) de manière analogue aux azanthracènes, qui se dimérisent eux aussi par ces mésomètres [voir (1)]; une première catégorie d'isomères peut alors être envisagée suivant la position des deux azotes hétérocycliques dans la molécule de dimère. D'autre part, on peut imaginer aussi une photodimérisation analogue à celle qui a lieu dans le cas de l'acridine [voir (12)], c'est-à-dire par des liaisons entre l'azote et le carbone en vis-à-vis en position méso de l'acridine (en 5,12 et 7,14) donnant lieu aussi à la production d'isomères différents.

Ces divers photodimères sont susceptibles de se former mais il n'a pas été possible de déterminer, en raison du manque de solubilité des corps obtenus, à quelles structures on avait spécialement affaire.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Acide hydroxy-2 aza-1 anthracène carboxylique-4 ou acide hydroxy-2 benzo [6,7] cinchoninique (IV) $C_{14}H_9O_3N$.

On dissout à chaud 0,1 g de N-acétylbenzoisatine dans 5 cm³ de solution de potasse à 2 %. Après 5 mn de chauffage à l'ébullition, la solution jaune est acidifiée par l'acide chlorhydrique concentré. On obtient ainsi 0,1 g d'acide hydroxy-2 aza-1 anthracène carboxylique-4, que l'on cristallise dans l'acide acétique. Cristaux prismatiques jaunes (3/4 ac. acétique), la désolvation a lieu à 160° sous vide. Quantité obtenue 0,08 g (Rdt = 80 %). $F_{inst} = 341-342^\circ$.

Le corps sublime sous vide sans décomposition vers 300°. L'acide est très peu soluble dans l'alcool et l'acide acétique. Son sel de potassium est soluble dans l'eau.

Analyse:

Calculé: C %	70,28	H %	3,79	N %	5,85
Trouvé:	70,4		4,1		6,0.

Ester méthylique $C_{15}H_{11}O_3N$. — On chauffe au reflux pendant 4 h, 0,5 g d'acide dans 100 cm³ d'alcool méthylique et 5 cm³ d'acide sulfurique à 66°. La dissolution est lente et la solution reste jaune. On chasse le méthanol sous vide, puis neutralise avec une solution de carbonate de sodium. Quantité obtenue 0,27 g (Rdt = 51 %). Aiguilles jaunes (méthanol ou dioxane). $F_{inst} = 284-285^\circ$. L'ester est soluble dans l'alcool éthylique, méthylique, l'acétate d'éthyle, le dioxane, l'acide acétique.

Analyse:

Calculé: C %	71,13	H %	4,37	N %	5,53
Trouvé:	70,7		4,1		5,6.

Hydroxy-2 aza-1 anthracène ou benzo [6,7] quinolone-2 (III) $C_{13}H_9ON$.

On chauffe brusquement à 370°, 0,3 g d'acide hydroxy-2 aza-1 anthracène carboxylique-4 recouvert de silice ou d'alumine, dans un bain métallique. Lorsque le dégagement de gaz carbonique est terminé, on sublime à la même température sous vide pendant environ 2 h. Quantité obtenue 110 mg (Rdt = 43 %). Aiguilles incolores (ac. acétique). $F_{inst} = 272-273^\circ$.

Ce produit est peu soluble dans l'éther, soluble dans l'alcool, l'acétate d'éthyle et l'acide acétique.

Analyse:

Calculé: C %	79,98	H %	4,64	N %	7,18
Trouvé:	79,6		4,9		7,1.

Acide hydroxy-2 aza-1 anthraquinone-9,10 carboxylique-4 (VI) $C_{14}H_7O_5N$.

0,2 g d'acide hydroxy-2 aza-1 anthracène-carboxylique-4 sont ajoutés à 0,2 g d'acide chromique dissous dans 5 cm³ d'acide acétique et 1 cm³ d'eau. Le mélange est chauffé au reflux pendant 10 à 15 mn jusqu'à dissolution totale. On ajoute alors 10 cm³ d'alcool et chauffe à nouveau 10 mn au reflux pour réduire l'excès d'acide chromique. On évapore à sec sous vide et le résidu vert du sel de chrome de l'acide quinone est repris à l'ébullition par 10 cm³ de potasse, 5 N. De l'hydroxyde de chrome, on extrait à l'eau bouillante le sel de potassium et on précipite l'acide quinonique par l'acide chlorhydrique concentré.

Losanges jaune-pâle (ac. acétique). $F_{inst} = 349-351^\circ$. Quantité obtenue 0,15 g (Rdt = 70 %). Cuve violacée.

Ce produit est soluble dans l'acide acétique, le dioxane

insoluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool et l'acétate d'éthyle.

Analyse :

Calculé :	C % 62,45	H % 2,62	N % 5,20
Trouvé :	62,4	3,1	5,1.

**Acide méthyl-2 aza-1 anthracène carboxylique-4
ou acide méthyl-2 benzo [6,7] cinchoninique**

(X) $C_{15}H_{11}O_2N$.

On dissout 0,5 g de benzo(lin)isatine à l'ébullition dans 5 cm³ de lessive de potasse 10 N et 2 cm³ d'eau. Après refroidissement, on ajoute 8 cm³ d'acétone, puis on chauffe le mélange au reflux pendant 3 à 4 h. Après dilution, par l'eau, on acidifie la solution chaude par HCl concentré en excès (virage au rouge Congo); l'acide précipite. Quantité obtenue 0,46 g (Rdt = 80 %). Aiguilles jaunes solvatées (2/3 acide acétique). $F_{inst} = 327-329^\circ$ (désolvaté).

Le produit est insoluble dans l'éther, le benzène, le dioxane, soluble dans l'acide acétique, et l'alcool. Il sublime sous vide vers 250° presque sans décarboxylation.

Analyse :

Calculé :	C % 75,93	H % 4,66	N % 5,9.
Trouvé :	C % 75,5	4,8	6,0.

Méthyl-2 aza-1 anthracène ou méthyl-2 benzo [6,7] quinoléine (IX) $C_{14}H_{11}N$.

LINDNER et STAUFFER (4) avaient déjà obtenu ce produit par déshydrogénation à 700° de la tétraméthylène-6,7 quinaldine.

Il a été préparé encore par décarboxylation de 0,3 g d'acide (X) en présence de 0,2 g de chromite de cuivre. à 150°. Le produit sublime sous vide, en 2 h environ. Quantité obtenue 0,143 g (Rdt = 59 %). On cristallise dans l'éther de pétrole léger. Quantité obtenue 0,131 g (Rdt = 53 %). $F_{inst} = 130-131^\circ$. [$F_{lit} = 129^\circ$ (4)].

Le méthyl-2 aza-1 anthracène est soluble dans les solvants organiques comme l'aza-1 anthracène avec une fluorescence bleue.

Analyse :

Calculé :	C % 87,01	H % 5,75	N % 7,24
Trouvé :	86,7	5,7	7,2.

Acide phényl-2 aza-1 anthracène carboxylique-4

(XII) $C_{20}H_{13}O_2N$.

On chauffe pendant 7 à 8 h au reflux la solution de benzoisatine préparée, à partir de 0,5 g de benzoisatine dissoute dans 5 cm³ de lessive de potasse 10 N et 2 cm³ d'alcool, avec 0,8 cm³ d'acétophénone. Quantité obtenue 0,44 g (Rdt = 60 %). Aiguilles jaunes (dioxane). $F_{inst} = 282-283^\circ$.

Cet acide est insoluble dans l'éther, le benzène, soluble dans l'acide acétique et le dioxane avec une fluorescence verte. Son sel de potassium est soluble dans l'eau.

Analyse :

Calculé :	C % 80,25	H % 4,37	N % 4,68
Trouvé :	79,8	4,2	4,6.

Acide phényl-2 aza-1 anthraquinone-9,10 carboxylique-4 (VII) $C_{20}H_{11}O_4N$.

On ajoute 0,3 g d'acide phényl-2 aza-1 anthracène carboxylique-4 à une solution de 0,3 g d'acide chromique dans 5 cm³ d'acide acétique. On chauffe au reflux pendant

30 mn. Pour l'extraction de la mésoquinone, on opère comme pour la préparation de l'acide hydroxy-2 aza-1 anthraquinone-9,10 carboxylique-4 (voir plus haut). Quantité obtenue 0,27 g (Rdt = 82 %). Prismes jaunepâle (acétate d'éthyle). $F_{inst} = 269-270^\circ$. Cuve verte.

Ce produit a été identifié par l'épreuve du point de fusion du mélange avec l'acide phényl-2 aza-1 anthraquinone-9,10 carboxylique-4, $F_{inst} = 271^\circ$, préparé par oxydation chromique de l'acide chloro-9 phényl-2 aza-1 anthracène-carboxylique-4 [(voir ETIENNE (5))].

**Phényl-2 aza-1 anthracène
ou phényl-2 benzo [6,7] quinoléine (XI) $C_{19}H_{13}N$.**

Il a été préparé par ÉTIENNE (1) par action de C_6H_5MgBr sur l'aza-1 anthracène. Il a été obtenu ici par décarboxylation de l'acide phényl-2 aza-1 anthracène carboxylique-4 de la manière suivante.

On chauffe à 300°, 0,1 g d'acide (XII) et lorsque le dégagement de gaz carbonique est terminé (10 mn environ), on sublime le phényl-2 aza-1 anthracène à la même température sous vide. Quantité obtenue 40 mg (Rdt = 42 %). Feuilletts jaune-pâle $F_{inst} = 192^\circ$.

Il n'y a pas de dépression du point de fusion du mélange de ce produit avec le phényl-2 aza-1 anthracène ($F_{inst} = 192,5-193^\circ$), obtenu par l'autre méthode indiquée ci-dessus.

Acide aza-1 anthracène dicarboxylique-2,4

(XV) $C_{15}H_9O_4N$.

On dissout à chaud 0,5 g de benzoisatine dans 5 cm³ de lessive de potasse 10 N et 2 cm³ d'eau. On ajoute goutte à goutte 0,6 cm³ d'acide pyruvique fraîchement redistillé et l'on chauffe au reflux 2 h. Quantité obtenue 0,48 g (Rdt = 73 %). Aiguilles jaunes (ac. acétique) $F_{inst} = 316-317^\circ$.

Ce corps est insoluble dans le benzène, l'éther, l'eau, peu soluble dans l'alcool, soluble dans le dioxane, où il présente une fluorescence vert bleu. Le sel de potassium est soluble dans l'eau.

Analyse :

Calculé :	C % 67,41	H % 3,30	N % 5,24
Trouvé :	67,8	3,8	5,6.

**Acide aza-1 anthracène carboxylique-4
ou acide benzo [6,7] cinchoninique (XVI) $C_{14}H_9O_2N$.**

On chauffe 0,15 g d'acide dicarboxylique (XV) à 270° sous vide. L'acide aza-1 anthracène carboxylique-4 sublime en aiguilles jaunes avec un peu d'aza-1 anthracène. Quantité obtenue 0,1 g (Rdt = 65 %). Aiguilles jaunes (ac. acétique), $F_{inst} = 321-322^\circ$.

Ce corps est soluble dans le dioxane, insoluble dans l'éther et l'alcool. Il donne une fluorescence verte aux solutions.

Analyse :

Calculé :	C % 75,32	H % 4,06	N % 6,27
Trouvé :	75,0	4,2	6,3.

**Acide aza-1 anthraquinone-9,10 dicarboxylique-2,4 (VIII), $C_{15}H_7O_6N$,
et acide aza-1 anthraquinone-9,10 carboxylique-4 (V) $C_{14}H_7O_4N$.**

On chauffe au reflux pendant 15 mn, soit 0,25 g d'acide (XV), soit 0,25 g d'acide (XIV) avec 0,3 g d'acide chromique, dissous dans 10 cm³ d'acide acétique et 2 cm³ d'eau

La technique d'extraction et de purification est la même, que celle indiquée ci-dessus pour les autres quinones carboxylées. Rendement voisin dans les deux cas de l'ordre de 50 %.

Ces corps sont peu solubles dans les solvants et se purifient mal. La première quinone (VIII), aiguilles jaunes (acide acétique) $F_{\text{inst}} = 319-320^\circ$, cuve verte, n'a pu être obtenue assez pure pour l'analyse et sa combustion est difficile.

La deuxième (V), aiguilles jaune pâle (acide acétique) $F_{\text{inst}} = 355-357^\circ$ donne une cuve violacée.

Analyse :

Calculé : C %	66,48	H %	2,70	N %	5,53
Trouvé :	66,3		2,7		5,4.

Par chauffage ces quinones se décarboxylent en aza-1 anthraquinone-9,10, qui sublime et qui a été identifiée avec la même quinone préparée par une autre méthode (1).

Aza-1 anthracène ou benzo [6,7] quinoléine $C_{13}H_9N$.

Ce produit avait déjà été préparé par d'autres méthodes (1,13). Il a été obtenu ici par décarboxylation de l'acide aza-1 anthracène carboxylique-4 (XIV) et de l'acide aza-1 anthracène dicarboxylique-2,4 (XV), par chauffage brutal sans catalyseur (au-dessus des points de fusion respectifs).

On l'obtient plus facilement à partir de l'acide monocarboxylique-4 pur (XIV) (200 mg) et de chromite de cuivre (75 mg) chauffés progressivement au-dessus de 150° sous vide. Vers 220° , l'aza-1 anthracène sublime en feuillets jaune très pâle. La purification se fait par extraction à l'éther de pétrole. Quantité obtenue 92 mg. (Rdt = 57 %). $F_{\text{inst}} = 116-117^\circ$. Pas de dépression du point de fusion du mélange avec le produit, $F = 116^\circ$, préparé d'une autre manière (1).

Pour avoir un rendement de 57-60 %, il est bon de maintenir la quantité de catalyseur au tiers de l'acide mis en œuvre.

Acide tétrahydro-1,2,3,4 benzo [b] acridine carboxylique-12 (XVII) $C_{18}H_{15}O_2N$.

On chauffe au reflux pendant 6 à 7 h, 0,5 g de benzo, isatine dans 5 cm³ de lessive de potasse 10 N et 4 cm³ d'eau avec 2 cm³ de cyclohexanone. Après avoir étendu d'eau, on acidifie par HCl concentré. On lave le précipité à l'alcool et à l'éther. Carrés jaunes (acide acétique). Quantité obtenue 0,49 g (Rdt = 70 %). $F_{\text{inst}} = 364-365^\circ$.

Ce corps est peu soluble dans les solvants courants, il cristallise dans l'acide acétique avec fixation de solvant, difficile à éliminer par chauffage sous vide sans altération du produit. Les solutions sont fluorescentes en vert. Le sel de potassium est peu soluble dans l'eau.

Analyse :

Calculé : C %	77,95	H %	5,45	N %	5,05
Trouvé :	77,7		5,4		4,7.

Tétrahydro-1,2,3,4 benzo [b] acridine (XVI) $C_{17}H_{15}N$.

L'acide tétrahydro-1,2,3,4 benzo [b] acridine-carboxylique-12 se décarboxyle par chauffage à 300° sans catalyseur.

0,35 g d'acide pur sont brusquement chauffés à 290° ; la décarboxylation est rapide (3 à 5 mn). Le résidu brun-noir est purifié par sublimation sous vide vers 200° . Quantité obtenue 0,13 g (Rdt = 50 %). Aiguilles jaune pâle. $F_{\text{inst}} = 170-171^\circ$.

L'acide chauffé progressivement à partir de 200° se décarboxyle également en tétrahydro-1,2,3,4 benzo [b] acridine,

mais avec de mauvais rendements. On obtient le même dérivé hydrogéné par chauffage progressif de l'acide avec du chromite de cuivre, mais les rendements sont très médiocres.

Analyse :

Calculé : C %	87,47	H %	6,47	N %	6,0
Trouvé :	87,8		6,6		6,2.

**Benzo [b] acridine
ou aza-5 naphtacène (XVIII) $C_{17}H_{11}N$.**

Ce corps avait déjà été obtenu par différents auteurs. SCHÖPPF (6), puis ALBERT, BROWN et DUEWELL (8) l'ont préparé par réduction de la benzacridone linéaire en benzacridine correspondante et oxydation en benzacridine. Von BRAUN (7) l'a obtenu par déshydrogénation et décarboxylation simultanées de l'acide octahydro-1,2,3,4,7,8,9,10-benzo-[b] acridine carboxylique-12.

On chauffe progressivement au-dessus de 160° sous vide 0,4 g d'acide tétrahydro-1,2,3,4 benzo [b] acridine carboxylique-12 (XVII) avec 2 g de litharge. Vers 270° , la réaction commence et la benzacridine sublime. On termine par un chauffage à 300° . Quantité obtenue 0,09 g. (Rdt = 27 %). Feuillet orange rouge. $F_{\text{inst}} = 225-226^\circ$ $F_{\text{lit}} = 224-225^\circ$.

Ce produit est soluble dans l'alcool, le benzène, l'acétate d'éthyle; le chloroforme, le sulfure de carbone, peu soluble dans l'éther. Les solutions ont une intense fluorescence verte. Il sublime dans le vide au voisinage de son point de fusion.

Nous avons également obtenu la benzo [b] acridine par déshydrogénation en présence de litharge de la tétrahydro-1,2,3,4 benzo [b] acridine (XVI) en chauffant au-dessus de 300° . Les rendements restent toutefois mauvais.

Analyse :

Calculé : C %	89,05	H %	4,83	N %	6,10
Trouvé :	88,7		4,3		6,2.

Photooxydation. — Des essais d'irradiation au soleil ont été effectués dans le sulfure de carbone et dans le benzène à des concentrations de 5 ‰ et de 2 ‰. Le photooxyde instable n'a pu être isolé. Seule la quinone (XIX) a été obtenue.

Au soleil de printemps, la solution sulfocarbonique à 5 ‰ se décolore en 1 h 30 et la solution benzénique de même concentration en 4 jours. Après évaporation, on obtient une résine jaune sale soluble dans le chloroforme et qui sublime sous vide en aiguilles jaune-pâle de quinone $F = 298-299^\circ$ (XIX).

Avec une solution sulfocarbonique à 2 ‰, contenant un peu de carbonate de sodium, exposée par temps brumeux (fin septembre) la transformation se fait en 6 h. La solution, décantée, évaporée à sec et le résidu sublimé sous vide, donnent des aiguilles jaune pâle de quinone $F_{\text{inst}} = 304-305^\circ$.

Dans le benzène, à la même concentration, la transformation se fait au bout de 5 h en plein soleil (fin septembre). Après évaporation, on obtient un rendement de 34 % en quinone sublimée $F_{\text{inst}} = 304-305^\circ$.

Photodimérisation. — On opère dans le vide avec une solution éthérée saturée de benzo [b] acridine (64 mg dans 12 cm³ d'éther). En plein soleil (fin septembre), le dimère commence à se déposer dans la solution au bout d'une heure. La durée totale de la réaction est de 3 jours. Par décantation, on sépare les cristaux hexagonaux incolores très peu solubles. Quantité obtenue 48 mg (Rdt = 75 %). Par évaporation de la solution, on obtient des résines brunes, d'où l'on extrait un peu de benzo [b] acridine inaltérée.

L'irradiation d'une solution saturée en présence d'air, en plein soleil de septembre ne donne qu'un rendement de 40-43 %.

Les cristaux sont très peu solubles dans la plupart des solvants; ils cristallisent dans une très grande quantité d'acide acétique (avec une légère altération) en prismes incolores. $F_{\text{inst}} = 369-370^\circ$. Par chauffage vers 260° sous vide, ils redonnent le monomère, $F_{\text{inst}} = 224-225^\circ$.

Analyse :

Calculé : N % 6,11 Trouvé : N % 5,9.

Benzo [b] acridine dione-6,11
ou aza-5 naphtacène quinone-6,11 (XIX) $C_{17}H_9O_2N$.

On dissout 0,13 g de benzo [b] acridine dans 3 cm³ d'acide acétique. On ajoute à cette solution rouge 0,18 g d'acide chromique dissous dans 2 cm³ d'acide acétique et 1 cm³ d'eau puis le mélange est chauffé au reflux pendant 10-15 mn. L'excès d'oxydant est détruit par quelques cm³ d'alcool. On dilue par de l'eau et sépare le produit brut. Quantité obtenue 0,11 g (Rdt = 78 %). La purification se fait par sublimation sous vide à 270° . Quantité obtenue 0,07 g (Rdt = 48 %). Aiguilles jaune-pâle. $F_{\text{inst}} = 304-305^\circ$. Cuve verte.

Le produit est soluble dans l'acide acétique, l'acétate d'éthyle, l'alcool, le benzène, le dioxane, très peu soluble dans l'éther et le sulfure de carbone.

Analyse :

Calculé : C % 78,75 H % 3,49 N % 5,40
Trouvé : 78,5 3,5 5,7.

Ce produit peut encore être obtenu par oxydation photochimique de la benzo [b] acridine (voir plus haut).

**Acide dihydro-5,6 dibenzo [b,h]
acridine carboxylique-7 (XX) $C_{22}H_{15}O_2N$.**

On dissout à chaud 1,0 g de benzo-isatine (I) dans 10 cm³ de lessive de potasse 10 N et 7 cm³ d'eau. Après refroidissement, on ajoute goutte à goutte 2 cm³ de α -tétralone redistillée. On chauffe ensuite au reflux pendant 7 h, on dilue par l'eau et acidifie par HCl concentré. Le précipité est lavé à l'alcool et à l'éther. Aiguilles jaunes (ac. acétique). Quantité obtenue 1,3 g (Rdt = 78 %). $F_{\text{inst}} = 317-319^\circ$.

L'acide est très peu soluble dans les solvants ordinaires sauf l'acide acétique et l'alcool isoamilique. Il présente une fluorescence verte en solution. Le sel de potassium est soluble dans l'eau.

Les résultats obtenus pour le dosage de C-H ont toujours été mauvais par suite de la difficulté d'obtenir un produit pur; de plus, la combustion est difficile.

Analyse :

Calculé : C % 81,20 H % 4,64 N % 4,30
Trouvé : 79,9 4,9 4,3.

Dibenzo [b,h] acridine (XXI) $C_{22}H_{13}N$.

On chauffe, à partir de 250° , progressivement sous vide, 0,2 g d'acide dihydro-5,6-dibenzo [b,h] acridine-carboxylique-7. Vers 290° , la dibenzoacridine commence à sublimer. On maintient à cette température pendant environ 2 h 30. On reprend le résidu de la décarboxylation par le benzène. traite au noir CECA à chaud. Quantité obtenue 0,11 g (Rdt = 59 %). Aiguilles jaunes (benzène) $F_{\text{inst}} = 194-195^\circ$. Ce produit a été préparé d'une autre manière [voir (9)] $F = 129^\circ$.

Ce corps est soluble dans la plupart des solvants orga-

niques, avec une fluorescence verte. Le produit pur sublime sous vide.

Analyse :

Calculé : C % 90,29 H % 4,69 N % 5,01
Trouvé : 90,0 5,0 5,0.

Photooxydation : photo-oxyde (XXIII). — Une solution sulfocarbonique à 5 % se décolore en une heure au soleil. Après évaporation sous vide à la température ambiante, on obtient un produit cristallisé en aiguilles incolores et une résine jaune.

Dans le benzène à la concentration de 2 % le rendement en photooxyde est supérieur. On opère de la façon suivante : 20 mg de produit dissous dans 10 cm³ de benzène sont irradiés par la lumière solaire. La solution jaune à fluorescence verte se décolore en 5 h et la fluorescence disparaît. Après évaporation sous vide à sec, le résidu résineux est extrait par de l'éther de pétrole léger. Quantité obtenue 10,1 mg de photooxyde (XXIII) (Rdt = 50 %). Aiguilles jaune très pâle, $F_{\text{inst}} = 195-200^\circ$ (déc.). Il ne se forme pas de cristaux de dimère dans ces conditions de dilution. Le photooxyde donne le nuage caractéristique des peroxydes d'anthracène aux environs de 200° .

Le photooxyde est soluble dans l'éther, l'alcool, l'acétate d'éthyle, le benzène, peu soluble, dans l'éther de pétrole léger. Il présente une fluorescence bleu-violet en solution.

Ce corps traité à froid par l'iode de potassium en milieu acétique ne libère pas d'iode. Il en est de même par chauffage. Après dilution par l'eau, il y a précipitation d'un produit beige, qui donne une cuve verte et qui sublime sous vide en aiguilles jaune pâle, identifié par le point de fusion du mélange avec la dibenzo [b,h] acridine-dione-8-13 (XXII).

32 mg de photooxyde ont été chauffés progressivement dans le vide d'une trompe à chute de mercure. Entre $110-170^\circ$ une partie du photooxyde non décomposé sublime (15,8 mg). Entre $170-200^\circ$, le reste du produit non sublimé se décompose avec effervescence. Il y a un très léger dégagement gazeux (0,04 cm³), et le résidu résineux, brun, sublimé sous le même vide entre $220-260^\circ$, donne un corps jaune pâle, cristallisé en aiguilles, identifié avec la dibenzo [b,h] acridinedione-8,13 (XXII).

Photodimérisation. — On expose au soleil dans le vide pendant 5 jours une solution saturée de 56 mg de dibenzo [b,h] acridine dans l'éther (10 cm³). Il se dépose au bout de 3 h plusieurs variétés de dimère, que l'on n'a pas pu séparer en raison de leur insolubilité. $F_{\text{inst}} = 307-309^\circ$ (déc.). Quantité obtenue 36 mg (Rdt = 72 %). Cristaux presque incolores. Par chauffage vers 250° sous vide, on régénère le monomère initial.

Si l'on opère dans les mêmes conditions, mais en présence d'air, on obtient un rendement de 44 à 46 % en dimère et, par évaporation de la solution, environ 40 % de photooxyde impur ($F_{\text{inst}} = 180^\circ$).

Analyse

Calculé : N % 5,01 Trouvé : N % 4,9.

Dibenzo [b,h] acridine dione-8,13 (XXII) $C_{21}H_{11}O_2N$.

On chauffe au reflux pendant 15 mn, 0,2 g de dibenzo [b,h] acridine avec 0,4 g d'acide chromique dissous dans 4 cm³ d'acide acétique et 2 cm³ d'eau. La solution rouge devient brune et la quinone formée cristallise en partie. On réduit l'excès d'oxydant par quelques centimètres cubes d'alcool. On dilue ensuite par 30 cm³ d'eau. La quinone ainsi préparée, est séparée et lavée. Quantité obtenue 0,2 g (Rdt = 90 %). La quinone cristallise dans l'acide acétique ou le dioxane sous deux formes de points de fusion différents : aiguilles presque incolores, $F_{\text{inst}} = 265-$

267°, et prismes jaune pâle. $F_{\text{inst}} = 304-306^\circ$, dont le mélange ne donne pas de dépression de point de fusion. La forme en aiguilles se transforme en prismes, par chauffage à 280-290° et sublimation à la même température.

Cette quinone est soluble dans le chloroforme, l'acide acétique, le dioxane. La forme en aiguilles est plus soluble que la forme en prismes. Cuve verte.

Analyse :

Calculé :	C % 81,54	H % 3,56	N % 4,52
Trouvé :	81,2	3,6	4,6.

Acide dihydro-5,6 dibenzo [a,i] acridine carboxylique-14 (XXIV) $C_{22}H_{15}O_2N$.

On dissout à chaud 0,5 g de benzoisatine dans 5 cm³ de lessive de potasse 10 N et 2 cm³ d'eau. A la solution refroidie, on ajoute 0,45 g de β -tétralone fraîchement distillée, dissoute dans 4 cm³ d'alcool, puis on chauffe au reflux 8 h. La solution étendue d'eau est acidifiée par HCl concentré. Le précipité est lavé à l'alcool et à l'éther. Cet acide, très peu soluble dans les solvants, est purifié par lavage à l'acide acétique bouillant. Quantité obtenue 0,6 g (Rdt = 70 %). Cristaux jaunes $F_{\text{inst}} = 358-360^\circ$ (déc.). Toutefois on peut le cristalliser dans beaucoup d'acide acétique ou de dioxane (aiguilles jaunes). La solution présente une fluorescence verte. Le sel de potassium est assez soluble dans l'eau.

La condensation a également lieu avec le dérivé bisulfite de la β -tétralone. Les conditions restent identiques, le rendement est du même ordre et le produit est très pur.

Analyse :

Calculé :	C % 81,20	H % 4,64	N % 4,30
Trouvé :	81,6	4,6	4,5.

Dibenzo [a,i] acridine (XXV) $C_{21}H_{13}N$.

Ce corps a déjà été obtenu par des procédés différents par STROHBACH (10), HEY et JACKSON (11), BUU-HOI et JACQUIGNON (9). Il a été préparé ici par décarboxylation et déshydrogénation, par chauffage, vers 250°, sous vide, pendant 10 à 15 mn, de 0,5 g de l'acide précédent (XXIV). Le résidu brut est extrait au benzène et décoloré au noir CECA. Quantité obtenue 260 mg (Rdt = 61 %). Aiguilles jaunes (benzène). $F_{\text{inst}} = 207-206^\circ$. $F_{\text{lit}} = 205-206^\circ$.

Ce corps est soluble dans les solvants organiques, mais un peu moins cependant que son isomère. Il présente une fluorescence verte en solution. Le produit pur sublime sous vide au voisinage de la fusion.

Ce corps a également été obtenu, avec d'aussi bons rendements, par chauffage du mélange d'acide avec de la litharge dans les mêmes conditions.

Analyse :

Calculé :	C % 90,29	H % 4,69	N % 5,01
Trouvé :	90,3	4,9	5,1.

Photooxydation. — L'irradiation par la lumière solaire d'une solution sulfocarbonique ou benzénique à 2‰ ou 5‰ du produit n'a pas permis d'isoler le photooxyde attendu mais la quinone (XXVI), produit de transformation du photooxyde.

Une solution de 28 mg de produit dans 15 cm³ de sulfure de carbone, contenant un peu de carbonate de sodium, (sol. à environ 2‰), exposée à la lumière solaire, se décolore en 1 h 30. Après évaporation du solvant, le résidu est repris par le chloroforme. Un produit jaune brun cristallise. Quantité obtenue 23,7 mg. (Rdt = 78,9 %) $F_{\text{inst}} = 273-274^\circ$. Sublimé sous vide, le corps se dépose sous deux formes cristallines. Chacune de celles-ci a été

identifiée avec la forme correspondante de la dibenzo [a,i] acridine dione-8,13 (voir plus loin).

Si l'on opère dans le benzène à la même concentration, en plein soleil, au bout de 7-8 h, on obtient un rendement de 45 % en quinone.

Photodimérisation. — Les essais d'irradiation ont été faits en solution étherée sursaturée de dibenzo [a,i] acridine.

On irradie, dans le vide, pendant un mois et demi, (automne), 120 mg de dibenzoacridine dans 18 cm³ d'éther. Les dimères commencent à se déposer au bout de 4 h. La solution est décantée et le résidu cristallin semble polymorphe, mais par défaut de solubilité, aucune séparation n'a pu être faite. Quantité obtenue 85 mg (70 %). Cristaux prismatiques presque incolores après lavage à l'acide acétique bouillant. $F_{\text{inst}} = 342-344^\circ$ (déc.).

Si l'on opère en solution saturée en présence d'air, il se forme également les dimères, mais avec un rendement d'environ 30 %. Par évaporation de la solution, on obtient une résine brune, dont on peut extraire par sublimation un peu de quinone impure $F_{\text{inst}} = 280-282^\circ$ identifiée avec la dibenzo [a,i] acridine dione 8,13.

Les cristaux sont insolubles dans les solvants usuels, peu solubles dans l'acide acétique bouillant. Par chauffage vers 250° sous vide, ils régénèrent le monomère initial.

Analyse :

Calculé :	N % 5,01	Trouvé :	4,61.
-----------	----------	----------	-------

Dibenzo [a,i] acridine dione-8,13 (XXV) $C_{21}H_{11}O_2N$

Cette quinone se prépare par la même technique, que celle indiquée plus haut pour l'isomère (XXI). A partir de 50 mg de dibenzo [a,i] acridine, chauffés au reflux 10 mn dans 5 cm³ d'acide acétique et 0,15 g d'acide chromique, on obtient, après destruction de l'excès d'oxydant par quelques centimètres cubes d'alcool et dilution, 42 mg de quinone (Rdt = 76 %). Cette quinone cristallise dans l'acide acétique sous deux formes de points de fusion et de solubilités légèrement différents : longues aiguilles fines incolores, $F_{\text{inst}} = 274-276^\circ$, et prismes jaune pâle, $F_{\text{inst}} = 291-293^\circ$, pour lesquels le point de fusion du mélange ne donne pas de dépression. Après fusion, la première forme se resolidifie et fond à 291-292°. La forme en prismes jaune pâle, $F_{\text{inst}} = 291-292^\circ$, sublime sous vide à 250° en les deux formes : aiguilles et prismes.

La quinone est soluble dans l'alcool, le chloroforme, l'acétate d'éthyle, le dioxane, l'acide acétique, peu soluble dans l'éther. La cuve est verte.

Cette quinone a été obtenue également par photooxydation de la dibenzo [a,i] acridine.

Analyse :

Calculé :	C % 81,54	H % 3,58	N % 4,52
Trouvé :	81,1	3,9	4,6.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) A. ÉTIENNE, *Ann. Chim.*, 1946, (12), 1, 5.
- (2) R. CAMPS, *Arch. Pharm.*, 1899, 237, 687.
- (3) W. FEITZINGER, *J. prakt. Chem.*, 1897, (2), 56, 285.
- (4) J. LINDNER et M. STAUFFER, *Monatsch.*, 1925, 46, 235.
- (5) A. ÉTIENNE, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, 515.
- (6) M. SCHÖPP, *Ber.*, 1894, 27, 2840.
- (7) J. VON BRAUN, *Ann.*, 1927, 451, 1.
- (8) A. ALBERT, D. J. BROWN et M. DUEWELL, *J. Chem. Soc.*, 1948, 1284.
- (9) NG-PH. BUU-HOI et P. JACQUIGNON, *J. Chem. Soc.*, 1951, 2964.
- (10) E. STROHBACH, *Ber.*, 1919, 34, 4146.
- (11) D. HEY et B. JACKSON, *J. Chem. Soc.*, 1936, 1783, 1788.
- (12) Ch. DUFRAISSE et J. HOUPIILLART, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 626.
- (13) J. VON BRAUN et H. GRUBER, *Ber.*, 1922, 55, 1710.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Réaction oxo.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 28 avril 1952,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
A. CHATELET.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Pour le Recteur de l'Académie de Paris,
Le Vice-Président de l'Université,
G. DAVY.

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, RUE FULBERT, CHARTRES (E -L.) FRANCE (1955)
